

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



528229

(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 8 日 (08.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/028783 A1

- (51) 国際特許分類: B29C 55/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012089
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 22 日 (22.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-278726 2002 年 9 月 25 日 (25.09.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒103-8552 東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 大輔 (ITO, Daisuke) [JP/JP]; 〒311-3436 茨城県新治郡玉里村大字上玉里 1 8-1 3 呉羽化学工業株式会社 包装材料研究所内 Ibaraki (JP). 佐藤 卓 (SATO, Takashi) [JP/JP]; 〒311-3436 茨城県新治郡玉里村大字上玉里 1 8-1 3 呉羽化学工業株式会社 包装材料研究所内 Ibaraki (JP). 市川 幸男 (ICHIKAWA, Yukio) [JP/JP]; 〒974-8686 福島県いわき市錦町落合 1 6 番地 呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内 Fukushima (JP).
- (74) 代理人: 猿渡 章雄 (ENDO, Yukio); 〒105-0003 東京都港区西新橋一丁目 1 7 番 1 6 号 宮田ビル 2 階 東京国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: STRONGLY STRETCHED ALIPHATIC POLYESTER MOLDINGS

(54) 発明の名称: 強延伸脂肪族ポリエステル重合体成形物

(57) Abstract: Stretched aliphatic polyester moldings remarkably improved in various properties such as impact resistance and gas barrier properties including resistance to boiling water are provided by subjecting crystalline aliphatic polyester moldings or laminates to strong stretching under properly set stretching conditions. The stretched aliphatic polyester moldings include (i) such a molding having a crystal-melting point much higher than that of unstretched one, (ii) such a molding exhibiting an enhanced peak temperature of  $\beta$ -dispersion in dynamic viscoelasticity measurement, and (iii) such a molding enhanced in the degree of orientation as determined by wide-angle X-ray diffractometry and exhibiting an enhanced peak temperature of  $\alpha$ -dispersion in dynamic viscoelasticity measurement. In the molding (iii), enhancement in degree of orientation is observed not only in the amorphous moieties but also in the crystalline moieties.

(57) 要約: 結晶性脂肪族ポリエステル重合体の単独または積層成形物を適切に設定された延伸条件の下での強延伸することにより、耐衝撃性、および耐熱水性も含めたガスバリアー性、で代表される物性が顕著に改善された延伸成形物を提供する。得られる脂肪族ポリエステル重合体の延伸成形物は、(イ) 未延伸成形物に比べて顕著に高い結晶融点、(ロ) 動的粘弾性測定における副分散ピーク温度の上昇、あるいは(ハ) 広角 X 線回折測定による配向度の向上および動的粘弾性測定における主分散ピーク温度の上昇、で代表されるさらに非晶部のみならず結晶部の配向度が向上している。

WO 2004/028783 A1

## 明 細 書

## 強延伸脂肪族ポリエステル重合体成形物

## 5 技術分野

本発明は、強度に延伸されることにより、耐レトルト性、ガスバリアー性、強度を含む特性が改善された、結晶性脂肪族ポリエステル重合体延伸成形物に関する。

## 背景技術

- 10 熱可塑性樹脂の、強度、バリアー性等の各種特性の強化、ならびに熱収縮性の付与等の目的で、一軸方向あるいは二軸方向に延伸する技術は広く採用されている。この延伸操作は、一般に非晶性ないし低結晶性樹脂に適用され、半結晶性樹脂に適用される場合にも、その延伸効果は、主として非晶物の高分子鎖の緊張を起すものであり、結晶部には本質的には作用しないものと解されていた。また、エチレンー
- 15 ビニルアルコール共重合体（EVOH）あるいはポリプロピレン等の結晶性樹脂の延伸についても報告はされているが、EVOHについては例えばポリアミド等の他樹脂との積層体について、はじめて適用される程度であり、ポリプロピレンについては、その球晶部は延伸されるというよりは、破壊されることにより見かけの延伸状態が得られているに過ぎない（“Polypropylene biaxial
- 20 orientation from a morphological viewpoint.”, Soc. Plast. Eng. Annu. Tech. Conf., Vol. 45, pp. 189-193 (1987)）。

- 他方、ポリグリコール酸（PGA、ポリグリコリドを含む）、ポリ乳酸（PLA）、ポリトリメチレンカーボネート（PTMC）、ポリカプロラクトン（PCL）等の脂肪族ポリエステル重合体は、分子鎖中に脂肪族エステル結合を含んでい
- 25 るため、土壌や海中などの自然界に存在する微生物または酵素により分解される、環境に対する負荷が小さい生分解性高分子材料として注目されている。なかでもポリグリコール酸は、耐熱性、ガスバリア性、機械的強度等に優れているため、各種シート、フィルム、容器、射出成形品などの成形材料として新たな用途展開が図ら
- 30 れている（特開平10-60136号公報、特開平10-80990号公報、特開平10-138371号公報、特開平10-337772号公報）。従って、これら脂肪族ポリエステル重合体についても、延伸により物性を改変する試みも当然な

されている（例えば上記特開平 10-337772 号公報等）。

しかしながら、ポリグリコール酸をはじめとする脂肪族ポリエステル重合体は、一般に結晶性であり、上述したように延伸による物性の改変には向いていない面がある。すなわち、延伸のために加熱する過程で、結晶化が進行し、強度の延伸による物性の改変は、困難と考えられ、また事実、結晶化の進んだ脂肪族ポリエステル重合体を、例えば二軸方向に各 3 倍を超える延伸倍率で延伸すると、往々、組織の破壊が起り、強度等の物性は却って低下してしまう。

また、脂肪族ポリエステル重合体は、そのエステル結合に起因して、親水性に富むため、その延伸成形物を、例えば熱水によるレトルト処理に付した場合には、特に高温レトルト処理の場合には、折角付与した延伸効果が失われがちであるという問題点もある。

#### 発明の開示

従って、本発明の主要な目的は、強度に延伸された脂肪族ポリエステル重合体成形物を提供することにある。

本発明の別の目的は、耐高温レトルト性のある脂肪族ポリエステル重合体延伸成形物を提供することにある。

本発明者らが上述の目的で研究した結果、結晶性の脂肪族ポリエステル重合体であっても、延伸条件を適切に設定すれば、縦横二軸方向において、それぞれ 3 倍を超える延伸倍率の強度の延伸が可能であること、またこのように強延伸された脂肪族ポリエステル重合体の延伸成形物においては、従来の各種熱可塑性樹脂に認められていた非結晶部の高分子鎖の緊張を伴う配向効果のみならず、結晶部における緊張配向結果と考えられる結晶特性の改変が認められ、これに伴い強度、耐熱性の著しい向上も得られることが判明した。

本発明は、上述の知見に基づくものであり、その第 1 の観点において、結晶性脂肪族ポリエステル重合体の延伸成形物からなり、未延伸成形物に比べて 3℃以上高い結晶融点を有する脂肪族ポリエステル重合体延伸成形物を与えるものである。このように、代表的な結晶特性である結晶融点が、延伸といういわば物理的な操作の結果として上昇するという現象は、極めて特異的なものと理解される。

また、本発明の結晶性脂肪族ポリエステル重合体の延伸成形物は、その非晶部においても強度の延伸の効果を残している。すなわち、本発明は、その第 2 の観点において、結晶性脂肪族ポリエステル重合体の延伸成形物からなり、少なくとも一方

向の動的粘弾性測定による副分散のピーク温度が $-46^{\circ}\text{C}$ 以上である脂肪族ポリエステル重合体延伸成形物を与えるものである。動的粘弾性測定における副分散のピークは、非晶部の局所モード緩和に起因するものであり、そのピーク温度の上昇は、非晶部への延伸効果が大であることを示すものである。

- 5      また、上述したところから判るように本発明の結晶性脂肪族ポリエステル重合体の延伸成形物は、強度に延伸された非晶部と結晶部とを兼ね備えるものである。従って本発明は、その第3の観点において、結晶性脂肪族ポリエステルの延伸成形物からなり、少なくとも一方向の動的粘弾性測定による主分散のピーク温度が $67^{\circ}\text{C}$ 以上であり、且つ少なくとも一方向の広角X線回折測定による配向度が8  
10    3%以上である脂肪族ポリエステル重合体延伸成形物を与えるものである。このうち、動的粘弾性測定における主分散のピークは、非晶部のガラス転移に起因するものであり、そのピーク温度の上昇は非晶部への延伸効果が大であることを示すものである。また広角X線回折測定による配向度は結晶配向度が大であることを示すものである。なお、上記において、「少なくとも一方向」とは、延伸の際の縦方向お  
15    よび横方向の少なくとも一方の意味である。

これらの、強度の延伸による物理特性の変化に伴い、本発明の脂肪族ポリエステル重合体延伸成形物は、著しく向上した耐衝撃性ならびに例えば高温レトルト処理後にも延伸により付与されたガスバリアー性を効果的に維持するという耐熱性を示すことも確認されている。

20

発明を実施するための最良の形態

- 本発明の延伸成形物を構成する、脂肪族ポリエステル重合体には、グリコール酸およびグリコール酸の2分子間環状エステルであるグリコリド（GL）を含むグリ  
25    コール酸類、シュウ酸エチレン（即ち、1,4-ジオキサン-2,3-ジオン）、ラクチド類、ラクトン類（例えば、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等）、カーボネート類（例えばトリメチレンカーボネート等）、エーテル類（例えば1,3-ジオキサン等）、エーテルエステル類（例えばジオキサノン等）、アミド類（ $\epsilon$ -カプロラクタム等）などの環状モノマ  
30    ー；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の脂肪族ジオール

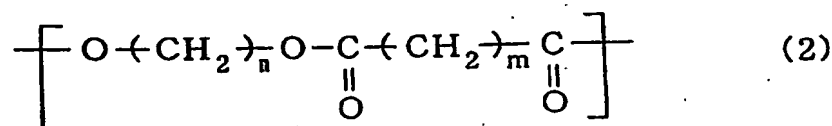
類と、こはく酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸類またはそのアルキルエステル類との実質的に等モルの混合物；等の脂肪族エステルモノマー類の単独または共重合体が含まれる。なかでも、耐熱性の観点でヒドロキシカルボン酸の重合体が好ましく、特に耐熱性、ガスバリア性、機械的強度に優れたグリコール酸の単独または  
5 は共重合体を含むグリコール酸重合体が好ましく用いられる。

より詳しくは、本発明で使用するグリコール酸重合体は、下記式（１）

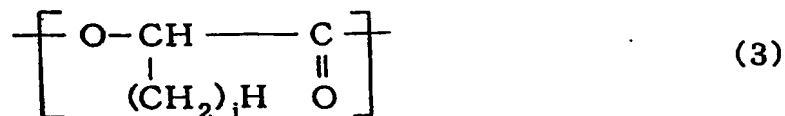


で表わされる繰り返し単位を含有する単独重合体または共重合体である。グリコール酸重合体中の式（１）で表わされる繰り返し単位の含有割合は、６０重量％以上、  
10 好ましくは７０重量％以上、より好ましくは８０重量％以上であり、その上限は、１００重量％である。式（１）で表わされる繰り返し単位の含有割合が少なすぎると、ガスバリア性や耐熱性が低下する。

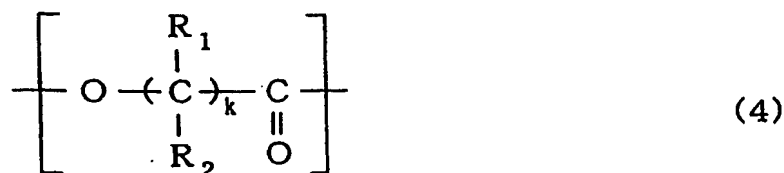
グリコール酸重合体には、式（１）で表わされる繰り返し単位以外の繰り返し単位として、例えば、下記式（２）乃至（６）で表わされる少なくとも１つの繰り返し  
15 し単位を含有させて、グリコール酸共重合体とすることができる。



（式中、 $n = 1 \sim 10$ 、 $m = 0 \sim 10$ ）、

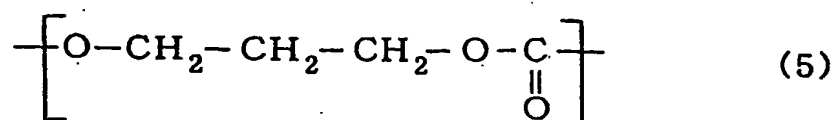


（式中、 $j = 1 \sim 10$ ）、

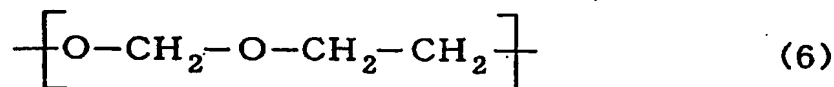


（式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数１～１０のアルキ

ル基である。k = 2 ~ 10)、



及び



- 5      これらの式(2)乃至(6)で表わされるその他の繰り返し単位を1重量%以上の割合で導入することにより、単独重合体としてのポリグリコール酸の融点を下げることができる。ポリグリコール酸の融点を下げれば、加工温度を下げることであり、溶解加工時の熱分解を低減させることができる。また、共重合により、ポリグリコール酸の結晶化速度を制御して、加工性を改良することもできる。共重合体中のその他の繰り返し単位の含有割合が大きくなりすぎると、ポリグリコール酸が本来有している結晶性が損われ、ガスバリア性などに悪影響を及ぼすことがある。
- 10

グリコール酸重合体は、グリコール酸の脱水重縮合、グリコール酸アルキルエステルの脱アルコール重縮合、グリコリドの開環重合などにより合成することができる。これらの中でも、グリコリドを少量の触媒(例えば、有機カルボン酸系、ハロゲン化金属塩等のカチオン触媒)の存在下に、約120℃から約250℃の温度に加熱して、開環重合する方法によってポリグリコール酸(「ポリグリコリド」ともいう)を合成する方法が好ましい。開環重合は、塊状重合法または溶液重合法によることが好ましい。

15

グリコール酸の共重合体を合成するには、上記の各合成方法において、モノマーとして、例えば、シュウ酸エチレン、ラクチド、ラクトン類(例えば、β-プロピオラクトン、β-ブチロラクトン、ピペロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、β-メチル-δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトンなど)、トリメチレンカーボネート、及び1,3-ジオキサンなどの環状モノマー; 乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、25 6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル; エチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の脂肪族ジオールと、こはく酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそのアルキルエステルとの実質的に

等モルの混合物；またはこれらの2種以上を、グリコリド、グリコール酸、またはグリコール酸アルキルエステルと適宜組み合わせる共重合すればよい。

これらの中でも、共重合させやすく、かつ物性に優れた共重合体を得られやすい点で、ラクチド、カプロラクトン、トリメチレンカーボネートなどの環状化合物；

- 5 乳酸などのヒドロキシカルボン酸などが好ましい。モノマーは、全仕込みモノマーの通常45重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは10重量%以下の割合で使用する。モノマーの割合が大きくなると、生成する重合体の結晶性が損なわれやすくなる。ポリグリコール酸は、結晶性が失われると、耐熱性、ガスバリア性、機械的強度などが低下する。

- 10 本発明で使用するグリコール酸重合体は、温度240℃及び剪断速度100 sec<sup>-1</sup>の条件下で測定した熔融粘度が好ましくは100～10,000 Pa・s、より好ましくは300～8,000 Pa・s、特に好ましくは400～5,000 Pa・sの範囲内にあることが好ましい。

- 15 因みに、グリコール酸単独重合体の融点(T<sub>m</sub>)は、約215～220℃であり、ガラス転移温度は約38℃で、結晶化温度は約91℃である。ただし、これらの熱的性質は、グリコール酸重合体の分子量や共重合成分などによって変動する。

- 本発明では、グリコール酸重合体のニートレジンを使用することができるが、本発明の目的を阻害しない範囲内において、グリコール酸重合体に、無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、可塑剤などを配合した樹脂組成物を使用することができる。
- 20 25 また、ポリグリコール酸には、必要に応じて、熱安定剤、光安定剤、防湿剤、防水剤、撥水剤、滑剤、離型剤、カップリング剤、酸素吸収剤、顔料、染料などの各種添加剤を含有させることができる。

- グリコール酸重合体の熔融安定性を向上させるには、熱安定剤として、例えば、ペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステル、少なくとも1つの水酸基と少なくとも1つの長鎖アルキルエステル基とを持つリン化合物、重金属不活性化剤、炭酸金属塩などを添加することが好ましい。これらの熱安定剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる使用することができる。

- 上述したグリコール酸重合体を含めて、本発明で使用する脂肪族ポリエステル重合体は、程度の差こそあれ、一般に結晶性を有する。この結晶性は、試料樹脂について示差走査熱分析(DSC)に付したときに、約160℃以上、特に約180℃以上、の温度域において、結晶融解に伴う吸熱ピークが見出されることにより確認できる。
- 30

このような脂肪族ポリエステル重合体の単独層、あるいは他の熱可塑性樹脂層との積層物を、適当な条件下での強延伸に付すことにより、本発明の脂肪族ポリエステル重合体延伸成形物が得られる。特にグリコール酸の単独または共重合体を含むグリコール酸重合体は、他の熱可塑性樹脂層とともに延伸できる範囲が広いことが判明している。

他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、熱可塑性ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、塩素含有樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート樹脂、環状オレフィン系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体（EVOH）、脂肪族ポリエステル系樹脂などが挙げられる。

積層体において、層間剥離強度を高めるなどの目的で、各層間に接着性樹脂層を介在させることができる。接着性樹脂（単に、「接着剤」ともいう）としては、押出加工が可能で、かつ、各樹脂層に良好な接着性を示すものであることが好ましい。

接着性樹脂としては、例えば、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂（三菱樹脂社製「モディック S 5 2 5」）、グリシジル基含有エチレンコポリマー（日本石油化学社製「レクスパール R A 3 1 5 0」）、住友化学社製「ボンドファースト 2 C、E、B」）、熱可塑性ポリウレタン（クラレ社製「クラミロン 1 1 9 5 L」）、ポリアミド・アイオノマー（三井デュボン社製「AM 7 9 2 6」）、ポリアクリルイミド樹脂（ローム・アンド・ハース社製「XHTA」）、三井化学社製「アドマー NF 5 5 0」〔酸変性線状低密度ポリエチレン、MFR = 6. 2 g / 10 分（温度 1 9 0 °C、荷重 2 1 6 0 g 荷重）〕、三菱化学社製「モディック S 5 2 5」などを挙げることができる。

上述した脂肪族ポリエステル重合体の単独層または他の熱可塑性樹脂との積層物（一次成形体）を強延伸するにあたっては、延伸条件の適切な設定が極めて肝要である。より具体的には、延伸を行うに当っては、一般に一次成形体を室温より高い延伸温度に予熱することが必要であるが、この際に延伸温度への予熱を可及的に速やかに行い、延伸温度に達したら速やかに所望の程度の延伸を行う必要がある。

代表的にグリコール酸重合体の場合、従来は、延伸温度へ 10 分程度保持してから延伸を行っていたが、これでは延伸温度における結晶化が無視できずに、少なくとも一軸方向に 3 倍を超える、より好ましくは二軸方向にそれぞれ 3 倍を超える、倍率の強延伸は困難であり、強行したとしても通常は物性の改善は得られない。

本発明者らの知見によれば、グリコール酸重合体について、本発明の延伸成形物



を特徴付ける物性を与える程度の強延伸を行うには、80℃未満、好ましくは45～60℃、に延伸温度を設定し、室温から延伸温度への加熱時間を、約60秒以内、より好ましくは約30秒以内に短縮し、延伸温度に達したら直ちに延伸を開始し、可及的速やかに、好ましくは約1～20秒、より好ましくは約1～5秒で、延伸を完了することが好ましい。延伸は、少なくとも一軸方向、好ましくは二軸方向に、3倍を超える、より好ましくは3.5～5.0倍の、更に好ましくは4.0～4.5倍の、倍率で延伸を行うことが好ましい。

延伸後、延伸成形物を100～210℃、より好ましくは120～200℃、の温度で、例えば乾熱の場合約10秒～20分保持して熱処理を行うことにより、高温レトルト処理等に対する耐熱性を付与し、またガスバリアー性の更なる向上を図る、ことが好ましい。熱水あるいはスチームによる湿熱処理するとき、この熱処理時間は約1～5秒程度まで短縮できる。

熱処理後、室温まで冷却することにより、本発明の延伸成形物が得られる。

上述したように、本発明の脂肪族ポリエステル重合体延伸成形物は、上記一連の製造法の結果として、未延伸成形物に比べて、3℃以上、好ましくは5℃以上、更に好ましくは7℃以上、高い結晶融点を有する。

また、別の観点に従い、本発明の脂肪族ポリエステル重合体延伸成形物は、少なくとも一方向の動的粘弾性測定による副分散のピーク温度が-46℃以上、好ましくは-45℃以上となる。

更に別の観点に従い、本発明の脂肪族ポリエステル重合体延伸成形物は、少なくとも一方向の動的粘弾性測定による主分散のピーク温度が67℃以上、好ましくは70℃以上、であり、且つ少なくとも一方向の広角X線回折測定による配向度が83%以上、好ましくは84%以上となる。

上記で得られた脂肪族ポリエステル重合体の単層または他の熱可塑性樹脂との積層状態の延伸成形物は、更に他の熱可塑性樹脂層と必要に応じて接着剤を用いることにより、共押出加工、あるいはラミネート加工することもできる。本発明の脂肪族ポリエステル重合体延伸成形物は、このような積層形態の成形物をも包含するものである。

本発明の脂肪族ポリエステル重合体の延伸成形物は、全体形状として、フィルム若しくはシート、ブロー成形容器若しくはボトル、シート成形によるトレイ若しくはカップ若しくは蓋、袋状容器、または筒状包材などの形態を採り得る。フィルム若しくはシートは、通常、更に加工されて、カップ、トレイ、袋状容器などに成形

される。

従って、上記した脂肪族ポリエステル重合体の単層または他の熱可塑性樹脂との積層による一次成形体は、押出または射出による平板シートあるいはパリソンもしくはプリフォーム等の形態を採ることができ、これをテンター処理あるいはブロー成形あるいは真空成形に付す過程において、上記延伸が実現される。

本発明の延伸成形物の具体的な応用例には、EVOHなどのガスバリア性樹脂からなる層を含有する多層構成のボトルや包装体において、ガスバリア性樹脂を脂肪族ポリエステル重合体に置き換えた多様な形態が採り得る。

### 【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明について具体的に説明する。物性等の測定方法は、次の通りである。

#### (1) DSCによる結晶融点 ( $T_m$ )

試料重量を約 5 mg として、これを島津製作所社製の示差走査熱量計「DSC-60A」を用いて、昇温速度 20℃/分、温度範囲 -20℃から 280℃で測定した。この温度曲線の吸熱側におけるピークの最大値を結晶融点  $T_m$  (℃) とした。

(2) 動的粘弾性測定による主分散ピーク温度、副分散のピーク温度試料を 23℃、50%RH (相対湿度) の雰囲気中で 24 時間放置した後、レオメトリックス社製の動的粘弾性測定装置「RSA II」を用いて、測定周波数 10 Hz で、-110℃から 2℃/分の昇温速度で 150℃までの温度範囲において、損失正接  $\tan \delta$  を各温度で測定した。この温度分散曲線が極大を示すピーク温度の低温側を副分散のピーク温度、高温側を主分散のピーク温度 (℃) とした。

#### (3) 広角X線回折により測定される配向度

試料フィルムの延伸方向を揃えて、巾 1 mm、長さ 20 mm、厚み 3 mm になるように重ね、シアノアクリレート系接着剤で固定して試料フィルム面に平行に X 線を入射 (Edge 方向) して、イメージングプレート撮影した。X 線発生装置として理学電機社製の「ロータフレックス RU-200B」を用い、30 kV-100 mA で Ni フィルターを通した Cu K $\alpha$  線を X 線源とした。イメージングプレートとして富士フィルム社製「BAS-SR 127」を用いて、試料-イメージングプレート間距離 60 mm、露出時間 20 分間で露出した。理学電機社製「RAX IS DS3」を用いて回折像の読みとりを行い、ポリグリコール酸結晶 (110) 面からの回折方位角 ( $\beta$  角) 強度分布曲線を作成した。この  $\beta$  角強度分布曲線から、理学電機株式会社発行の X 線の手引き改訂第三版 (1985 年 6 月 30 日発

行) 第 81 頁に記載の配向度の測定方法に従って、赤道線上の 2 点 ( $\beta$  角が  $90^\circ$  及び  $270^\circ$ ) についての半値幅  $W_i$  (度) の合計値  $W_{90} + W_{270}$  (度) から、次式により配向度 (%) を求めた:

$$\text{配向度} [(360 - (W_{90} + W_{270})) / 360] \times 100$$

5 (4) 酸素ガス透過係数 ( $PO_2$ )

JIS K-7126 に準拠して、温度  $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $80\%$  の条件下でモダンコントロール社製「オクストラン (OX-TRAN) 2/20」を用いて測定した。

(5) レトルト処理

10 レトルト処理に使用した試料は、後記実施例および比較例で作製した延伸フィルムの両側を、厚み  $100\mu\text{m}$  の C-PP (PP の未延伸シート) でラミネートしたものである。ラミネートに使用した接着剤は二液硬化型ポリウレタン系接着剤 (武田薬品工業製 A-606、A-50) を用い、ラミネート後に  $40^\circ\text{C}$  で 3 日間エージングした。レトルト処理は、貯湯式で  $105^\circ\text{C} - 30$  分または  $120^\circ\text{C} - 30$  分  
15 で行った。

(6) 耐衝撃強度

レオメトリックス社製「ドロップウエイトテスター」を使用し、ASTM D 3763 に準じて耐衝撃力およびエネルギー測定を行った。サポートリング径は 1.5 インチ、プローブは 100 ポンドを使用した。

20 [実施例 1~4]

ポリグリコール酸 (PGA) として、温度  $240^\circ\text{C}$ 、剪断速度  $100\text{ s e c}^{-1}$  で測定した熔融粘度が  $2,500\text{ Pa}\cdot\text{s}$  のホモポリマーを用いた。このポリグリコール酸 100 重量部に対して、0.1 重量部のホスファイト系酸化防止剤 (旭電化工業株式会社製「PEP-8」) を添加して、ペレット化した。

25 この PGA ペレットを用い、T ダイ法により、押出し温度  $250^\circ\text{C}$  から  $280^\circ\text{C}$  でキャストシート (厚さ  $100\mu\text{m}$ ) を作製した。該シートを東洋精機社の 2 軸延伸機により、後記表 1 に示すように  $45^\circ\text{C}$  及び  $60^\circ\text{C}$  で同時 2 軸延伸法により、延伸速度を  $7\text{ m/分}$  ( $140\%/秒$ ) として、後記表 1 に示すように、 $4.0 \times 4.0$  倍または  $4.5 \times 4.5$  倍に延伸し、その後  $120^\circ\text{C}$  で 2 軸延伸機に固定した状態  
30 で 15 分間熱処理を行って厚さ約  $3\mu\text{m}$  または  $6\mu\text{m}$  のフィルムを得た。延伸温度までの予熱時間は、いずれも約 30 秒とした。延伸速度 ( $7\text{ m/分} = 140\%/秒$ ) から分るように、延伸の開始から完了までの時間は、いずれも約 3 秒以内 (約

1. 5秒～2.5秒)であった。

[比較例1～5]

実施例と同一方法で押出したキャストシートを表1に示した条件で延伸して、厚さが3～6 $\mu$ mのフィルムを得た。

5 [比較例6]

実施例と同一方法で押出したキャストシートを未延伸の状態で用いた。

上記実施例および比較例で得られた各フィルムについて、結晶融点( $T_m$ )、広角X線回折による結晶配向度(%)ならびに動的粘弾性測定による主分散および副分散ピーク温度測定、更には耐衝撃強度測定を行った。結果を表1にまとめて記す。

10 また各フィルムの両側に、上述したように厚み100 $\mu$ mのC-P-Pシートをラミネートした試料について、105℃×30分または120℃×30分のレトルト処理をした後、レトルト前の試料フィルムとともに酸素ガス透過係数( $PO_2$ )測定を行った。結果をまとめて表2に記す。

表1

	延伸温度 (℃)	延伸倍率	結晶融点	広角X線回折	動的粘弾性測定		耐衝撃強度	
			$T_m$ (℃)	結晶の 配向度 (%)	主分散 ピーク温度 (℃)	副分散 ピーク温度 (℃)	力 (N)	エネルギー (J)
実施例1	45	4.0×4.0	224	85	67	-45	285	1.21
実施例2	45	4.5×4.5	225	84	70	-45	238	0.92
実施例3	60	4.0×4.0	225	85	70	-44	146	0.63
実施例4	60	4.5×4.5	225	84	71	-43	195	0.77
比較例1	45	3.0×3.0	218	82	63	-47	101	0.40
比較例2	60	3.0×3.0	216	81	67	-48	49	0.21
比較例3	80	3.0×3.0	217	84	64	-48	76	0.25
比較例4	80	4.0×4.0	217	81	70	-49	112	0.43
比較例5	80	4.5×4.5	217	82	69	-48	64	0.20
比較例6	—	未延伸	216	0	45	-49	5	0.01

表 2

	延伸温度 (°C)	延伸倍率	酸素ガス透過係数 (P O <sub>2</sub> )		
			レトルト前	105°Cレトルト後	120°Cレトルト後
実施例 1	45	4.0×4.0	1.3×10 <sup>-14</sup>	2.8×10 <sup>-14</sup>	7.3×10 <sup>-14</sup>
実施例 2	45	4.5×4.5	1.1×10 <sup>-14</sup>	3.0×10 <sup>-14</sup>	8.0×10 <sup>-14</sup>
実施例 3	60	4.0×4.0	1.1×10 <sup>-14</sup>	2.8×10 <sup>-14</sup>	6.0×10 <sup>-14</sup>
実施例 4	60	4.5×4.5	1.2×10 <sup>-14</sup>	3.0×10 <sup>-14</sup>	8.8×10 <sup>-14</sup>
比較例 1	45	3.0×3.0	1.7×10 <sup>-14</sup>	2.7×10 <sup>-14</sup>	68×10 <sup>-14</sup>
比較例 2	60	3.0×3.0	2.2×10 <sup>-14</sup>	2.7×10 <sup>-14</sup>	14×10 <sup>-14</sup>
比較例 3	80	3.0×3.0	1.7×10 <sup>-14</sup>	3.0×10 <sup>-14</sup>	20×10 <sup>-14</sup>
比較例 4	80	4.0×4.0	2.3×10 <sup>-14</sup>	4.3×10 <sup>-14</sup>	18×10 <sup>-14</sup>
比較例 5	80	4.5×4.5	1.4×10 <sup>-14</sup>	7.5×10 <sup>-14</sup>	36×10 <sup>-14</sup>
比較例 6	—	未延伸	7.8×10 <sup>-14</sup>	—**	—**

\* P O<sub>2</sub>の単位: cm<sup>3</sup>・cm/cm<sup>2</sup>・sec・cmHg (厚さはPGA層のみを基準とした)

\*\* レトルト時に脆化が著しく、測定不可。

表 1 の結果を見ると、延伸温度 45～80°C で、3.0×3.0 倍の延伸を行った比較例 1～3、および 80°C で 4.0×4.0 倍あるいは 4.5×4.5 倍の延伸を行った比較例 4 および 5 の延伸フィルムは、比較例 6 の未延伸フィルムに比べて、結晶融点 (T<sub>m</sub>) が 1～2° が上昇しているが、余り有意な温度上昇とは云えない。これは延伸強度が不足しているために、所望の強延伸効果が得られていなかったためと考えられる。

これに対し、延伸温度 45°C または 60°C で、4.0×4.0 倍または 4.5×4.5 倍の延伸を行って得られた実施例 1～4 のフィルムは、未延伸フィルム (比較例 6) のそれに比べて 8～9°C という極めて顕著な結晶融点の上昇効果が得られている。これは、強延伸の効果として結晶寸法が増大しているためと解される。また分子鎖方向の結晶面の配向度増大に伴うと考えられる、広角 X 線回折測定による結晶配向度の上昇、また非晶部の分子鎖の緊張に伴う動的粘弾性測定による主分散および副分散のピーク温度の上昇が認められる。これに伴い、耐衝撃強度およびエネルギーも比較例に比べて飛躍的に向上している。これらはいずれも、本発明の意図する結晶性脂肪族ポリエステル重合体の強延伸効果とみなすことができる。

また表 2 に示すように比較例 6 の未延伸フィルムは、延伸フィルムに較べてガスバリア性 (P O<sub>2</sub>) が劣り、また 105°C のレトルトであっても、脆化が著しくバリアー測定が不可能であった。また比較例 1～5 の延伸フィルムは、105°C のレトルトで脆化がないが、ガスバリア性に関しては、レトルト前の酸素ガス透過係数

( $\text{PO}_2$ ) の 2 倍程度に劣化する。これら比較例の結果から、延伸を行えばバリア性と耐熱水性（耐レトルト性）は、ある程度改良されることがわかる。しかし、比較例 1～5 の延伸フィルムは、レトルト条件 120℃になると、 $\text{PO}_2$  がレトルト前のそれに較べて一桁大きくなり、ガスバリア性が著しく低下している。

- 5      これに対し、実施例 1～4 の延伸フィルムは、120℃のレトルトを行ってもガスバリア性の劣化が少なく、未延伸のレトルト前（比較例 6）の酸素ガス透過係数（ $\text{PO}_2$ ）と同レベルの値を示し良好である。

10      このような実施例におけるガスバリア性や耐熱水性（耐レトルト性）の改善には、本発明に従う適切な延伸条件下での強延伸による分子鎖の配向性や結晶性の向上が寄与しているものと解される。

#### 産業上の利用可能性

- 15      上述したように、本発明によれば、適切に設定された延伸条件の下での強延伸の結果として、（イ）未延伸成形物に比べて顕著に高い結晶融点、（ロ）動的粘弾性測定における副分散ピーク温度の上昇、あるいは（ハ）広角 X 線回折測定による配向度の向上および動的粘弾性測定における主分散ピーク温度の上昇、で代表される非晶部のみならず結晶部の配向度が向上しており、その結果として、耐衝撃性および耐熱水性も含めたガスバリアー性が顕著に改善された結晶性脂肪族ポリエステル重合体の延伸成形物が提供される。

## 請求の範囲

1. 結晶性脂肪族ポリエステル重合体の延伸成形物からなり、未延伸成形物に比べて3℃以上高い結晶融点を有する脂肪族ポリエステル重合体延伸成形物。

5

2. 未延伸成形物に比べて5℃以上高い結晶融点を有する請求の範囲第1項に記載の延伸成形物。

10

3. 結晶性脂肪族ポリエステル重合体の延伸成形物からなり、少なくとも一方向の動的粘弾性測定による副分散のピーク温度が-46℃以上である脂肪族ポリエステル重合体延伸成形物。

4. 少なくとも一方向の動的粘弾性測定による主分散のピーク温度が67℃以上である請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の延伸成形物。

15

5. 少なくとも一方向の広角X線回折測定による配向度が83%以上である請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の延伸成形物。

20

6. 結晶性脂肪族ポリエステル重合体の延伸成形物からなり、少なくとも一方向の動的粘弾性測定による主分散のピーク温度が67℃以上であり、且つ少なくとも一方向の広角X線回折測定による配向度が83%以上である脂肪族ポリエステル重合体延伸成形物。

25

7. 所定の特性が縦横の二方向において満たされる請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の延伸成形物。

8. 結晶性脂肪族ポリエステル重合体がヒドロキシカルボン酸重合体である請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の延伸成形物。

30

9. 結晶性脂肪族ポリエステル重合体がグリコール酸重合体である請求項8に記載の延伸成形物。

10. フィルム形態を有する請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の延伸成形物。

11. ボトル形態を有する請求の範囲第1項～第9項いずれかに記載の延伸成形物。

5

12. 延伸された脂肪族ポリエステル重合体層に加えて他の重合体層が積層された積層形態を有する請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載の延伸成形物。